

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 41 32 684 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C07 C 57/055
B 01 J 27/19
B 01 J 27/188
B 01 J 27/195
B 01 J 27/199
B 01 J 27/186

DE 41 32 684 A 1

②① Aktenzeichen: P 41 32 684.9
②② Anmeldetag: 1. 10. 91
②③ Offenlegungstag: 8. 4. 93

⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Hammon, Ulrich, Dr., 7500 Karlsruhe, DE; Herzog,
Klaus, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Neumann,
Hans-Peter, Dr., 6800 Mannheim, DE

⑤④ Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure

⑤⑦ Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Methacroleins bei einfachem Durchgang von 40 bis 95 Mol-%, bei dem die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanden enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Methacroleins von 20 bis 40% 280 bis 340°C beträgt und bei dem anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Methacroleinumsatzes von 45 bis 95% sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 45°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 260°C beträgt.

DE 41 32 684 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Methacroleins bei einfachem Durchgang von 40 bis 95 mol%.

Sowohl Methacrylsäure für sich, als auch mit niederen Alkoholen verestert, eignet sich als Ausgangsmonomeres zur Herstellung von Polymerisaten verschiedenster Anwendungszwecke (z. B. Klebstoffe).

Die Herstellung von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Methacrolin verläuft stark exotherm, weshalb es infolge einer Vielfalt von möglichen Parallel- oder Folgereaktionen im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung des Methacroleins zu Methacrylsäure notwendig ist, den Verlauf der Reaktionstemperatur zu steuern.

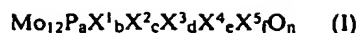
Aus der DE-A 22 51 364 ist bekannt, bei Methacroleinumsätzen bei einfachem Durchgang von unter 10 bis über 95% den Verlauf der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolin zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor so zu steuern, daß man die Kontaktrohre mit einer 330 oder 340°C aufweisenden Salzsäure umgibt. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, daß die so implizit längs der Kontaktrohre eingestellten Verläufe der Reaktionstemperatur im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung des Methacroleins zur Methacrylsäure, insbesondere im Umsatzbereich von 40 bis 95% an umgesetztem Methacrolein (bei einfachem Durchgang), nicht voll zu befriedigen vermögen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Methacroleins bei einfachem Durchgang von 40 bis 95% zur Verfügung zu stellen, das einen im Hinblick auf eine erhöhte Selektivität der Methacrylsäurebildung verbesserten Verlauf der Reaktionstemperatur aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Methacroleins bei einfachem Durchgang von 45 bis 95% gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre (längs der Reaktionsachse) in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanten enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Methacroleins von 20 bis 40% 280 bis 340°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Methacroleinumsatzes von 45 bis 95%, d. h. bis zum Austritt der Reaktionsgase aus den Kontaktrohren, sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 45°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 260°C beträgt.

Als oxidische Katalysatoren eignen sich unter anderen die Massen, die in der EP-A 2 65 733, der EP-A 1 02 688 und der DE-A 30 10 434 beschrieben sind.

Vorzugsweise werden Massen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X¹: wenigstens ein Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall,

X²: Arsen, Wolfram, Niob und/oder Vanadin,

X³: Antimon, Wismut, Zirkonium und/oder Bor,

X⁴: Chrom, Cobalt, Mangan, Zinn, Schwefel, Zink, Silizium, Selen, Eisen und/oder Nickel,

X⁵: Kupfer, Silber, Rhodium und/oder Rhenium,

a: 0,3 bis 3

b: 0 bis 3

c: 0 bis 3

d: 0 bis 3

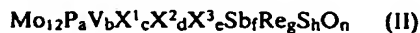
e: 0 bis 3

f: 0 bis 2 und

n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I bestimmt wird,

eingesetzt.

Mit besonderem Vorteil eignen sich Massen der allgemeinen Formel II,



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

X¹: Kalium, Rubidium und/oder Cäsium,

X²: Kupfer und/oder Silber,

X³: Cer, Bor, Zirkonium, Mangan und/oder Wismut,

a: 0,5 bis 3,0

b: 0,01 bis 3,0

c: 0,2 bis 3,0

d: 0,01 bis 2,0

e: 0 bis 2,0

f: 0,01 bis 2,0

g: 0 bis 1,0

h: 0,001 bis 0,5 und

n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird,

wobei unter den Massen der allgemeinen Formel II diejenige der Zusammensetzung



besonders bevorzugt ist.

Die genannten oxidischen Katalysatoren sind in an sich bekannter Weise erhältlich. Sie können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man als Ausgangsverbindungen geeignete Salze der sie konstituierenden elementaren Bestandteile, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und unter Zusatz von Säuren oder Basen, in wäßrigem Medium durch Lösen und/oder Suspendieren fein verteilt, mischt, das Gemisch trocknet, die erhaltene Masse formt und in der Regel bei Temperaturen von 180 bis 480, vorzugsweise 350 bis 450°C im Luftstrom oder in inerter Atmosphäre, z. B. N₂ oder CO₂, calciniert. Bei der Formung können an sich bekannte Hilfsmittel wie Gleitmittel (z. B. Graphit) oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden. In dieser Form werden die oxidischen Massen zweckmäßigerweise zur Verwendung als Vollkatalysatoren hergestellt, wobei Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 4 bis 10 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm die bevorzugte Katalysatorgeometrie darstellen. Nähere Ausführungen findet man in der älteren Anmeldung DE-P 40 22 212.8.

Die katalytisch aktiven Oxide können aber auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, das heißt auf ein vorgeformtes Trägermaterial aufgebracht, angewendet werden, wobei das Aufbringen auf das Trägermaterial, z. B. in Form einer wäßrigen Ausgangslösung oder Suspension, verbunden mit anschließender Trocknung und Calciniierung, oder als bereits calcinierte pulverisierte Masse in Kombination mit einem Bindemittel erfolgen kann.

Selbstverständlich können die katalytisch aktiven oxidischen Massen auch in Pulverform als Katalysatoren eingesetzt werden.

Der zur Oxidation des Methacroleins benötigte Sauerstoff kann z. B. in Form von Luft, aber auch in reiner Form eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Reaktionswärme werden die Reaktionspartner vorzugsweise mit Inertgas wie N₂, rückgeführten Reaktionsabgasen und/oder Wasserdampf verdünnt. In der Regel wird bei einem Methacrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas : Volumen (NI) -Verhältnis von 1: (1 bis 3): (2 bis 20): (3 bis 30), vorzugsweise von 1: (1 bis 3): (3 bis 10): (7 bis 18) gearbeitet. Der Reaktionsdruck liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 3 bar und die Gesamttraumbelastung beträgt vorzugsweise 800 bis 1800 NI/l/h. Mit Vorteil wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Methacrolein eingesetzt, das in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Propanol mit Formaldehyd in Gegenwart von sekundären Aminen und Säuren in flüssiger Phase erhältlich ist. Bei dem beschriebenen Verfahren wird keine reine Methacrylsäure erhalten, sondern ein Gasgemisch, von dessen Nebenkomponten die Methacrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann.

Die Realisierung des erfindungsgemäßen Profils der Reaktionstemperatur kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z. B. durch abschnittsweise Heizung oder Kühlung des Kontaktrohres mittels elektrischer Temperierbänder oder zirkulierenden fluiden Temperaturmedien wie Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Zinn, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle oder Wärmeträgerölen, wobei im Falle eines Einzelrohres infolge des hohen Wärmeübergangs die während der Reaktion im Rohrinne herrschende Temperatur im wesentlichen gleich der äußeren Heiz- oder Kühltemperatur ist.

Abschnittsweises Heizen oder Kühlen ist aber auch bei Vielrohr-Festbettreaktoren möglich, wie sie zur großtechnischen Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise eingesetzt werden, und z. B. in den Schriften DE-A 28 30 765, DE-A 22 01 528, DE-A 16 01 162, DE-A 25 13 405 sowie US-A 31 47 084 beschrieben sind. Eine weitere Möglichkeit der Steuerung der Reaktionstemperatur besteht im abschnittweisen Erhöhen oder Senken der Katalysatoraktivität. Dies kann durch chemische Modifikation der aktiven Katalysatormasse, aber auch durch Verdünnen mit deaktiviertem Katalysator oder Inertmaterial realisiert werden. Gegebenenfalls kann auch abschnittsweises Heizen/Kühlen mit abschnittsweisem Erhöhen/Senken der Katalysatoraktivität kombiniert werden. Besonders günstige Selektivitäten der Methacrylsäurebildung werden dann erhalten, wenn bei einem Methacroleinumsatz von 50 bis 75% gearbeitet wird. Mit besonderem Vorteil wird so gearbeitet, daß im Anschluß an die erste Reaktionszone die Reaktionstemperatur abrupt der längs der Reaktionsachse bis zum Erreichen des Methacroleinendumsatzes sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 10 bis 40°C gesenkt wird. Anwen-

dungstechnisch bevorzugt ist eine stufenweise Absenkung, wobei in der Regel 2 bis 4 Stufen angewendet werden.

Da in der Praxis, insbesondere im Falle des mittels Salzbad temperierten Vielrohr-Festbettreaktors, nur ein endlicher Wärmeübergang vom Temperaturmedium auf die Reaktionsgase erreicht werden kann, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ausgangsreaktionsgase der ersten Reaktionszone vorgeheizt, in der Regel auf Reaktionstemperatur, zuzuführen. Wird längs der ersten Reaktionszone eine Temperatur des Temperaturmediums oberhalb 280°C, aber ≤ 310°C gewählt, werden die Reaktionsgase der ersten Reaktionszone vorzugsweise auf eine Temperatur vorgeheizt zugeführt, die 20 bis 30°C oberhalb der Temperatur liegt, die das Temperaturmedium am Beginn der ersten Reaktionszone aufweist. Liegt die Temperatur des Temperaturmediums längs der ersten Reaktionszone im Bereich > 310°C aber ≤ 340°C, werden die Reaktionsgase der ersten Reaktionszone vorzugsweise auf eine Temperatur vorgeheizt zugeführt, die lediglich bis zu 15°C oberhalb der Temperatur liegt, die das Temperaturmedium am Beginn der ersten Reaktionszone aufweist. Ist die Temperatur des Temperaturmediums längs der ersten Reaktionszone konstant, stellt sich so in Strömungsrichtung längs der ersten Reaktionszone eine kontinuierlich fallende Reaktionstemperatur ein. Dies hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Insbesondere dann, wenn der kontinuierliche Abfall der Reaktionstemperatur längs der zweiten Reaktionszone in Strömungsrichtung fortgesetzt wird. Selbstverständlich kann der kontinuierliche Abfall der Reaktionstemperatur längs der Reaktionsachse durch sukzessive stufenweise Temperaturabnahme angenähert werden. Vorzugsweise beträgt der Abfall der Reaktionstemperatur längs der ersten Reaktionszone in Strömungsrichtung 5 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 40°C.

Typische Kontaktrohre bestehen aus korrosions- und hitzebeständigem Stahl (z. B. V2A) einer Wanddicke von etwa 2 mm und einem Innendurchmesser von 25 mm. Die Anzahl solcher Kontaktrohre in einem Vielrohr-Festbettreaktor beläuft sich in der Regel auf 10 000 bis 40 000. Umsatz U und Selektivität S sind in dieser Schrift wie folgt definiert:

$$U = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Methacrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Methacrolein}} \times 100$$

$$S = \frac{\text{Molzahl gebildete Methacrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Methacrolein}} \times 100$$

Beispiele B1 bis B4 und Vergleichsbeispiele V1 bis V2

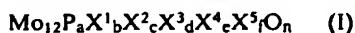
Ein mittels elektrischer Heizbänder abschnittsweise temperierbares Stahlrohr (V2A, 2 mm Wanddicke, 25 mm Innendurchmesser) wurde mit dem Vollkatalysator entsprechend Beispiel 1 der älteren Anmeldung DE-P 40 22 212.8 bis zu einer Füllhöhe von 3 m gefüllt und mit 1200 NI/l/h einer Gas Mischung der Zusammensetzung
4,5 Vol.% Methacrolein,
9,5 Vol.% Sauerstoff,
24 Vol.% Wasserdampf und
62 Vol.% Stickstoff,
die je nach Beispiel auf verschiedene Temperaturen T₁ vorgeheizt war, beschickt. Anschließend wurde längs der ersten Reaktionszone bis zu einem Methacroleinumsatz von 40% die Temperatur der elektrischen Heiz-

bänder auf T² und danach bis zum Verlassen der Reaktionsgase auf T³ eingestellt. Der Endumsatz U^{End} wurde durch die Länge der zweiten Reaktionszone determiniert. Die erhaltenen Ergebnisse (Selektivität S^{End} der Methacrylsäurebildung) weist die Tabelle aus.

	T ¹	T ²	T ³	U ^{End}	S ^{End}	
B1	300	300	286	69	87,3	10
B2	310	310	281	70	88,5	
B3	320	320	278	69	87,0	
B4	330	310	279	70	88,7	
V1	290	290	290	68	85,4	15
V2	270	270	328	69	81,3	

Patentansprüche

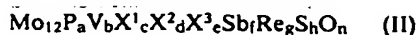
1. Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Methacroleins bei einfachem Durchgang von 40 bis 95 mol%, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanden enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Methacroleins von 20 bis 40% 280 bis 340°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre sukzessive stufenweise oder kontinuierlich bis zum Erreichen eines Methacroleinumsatzes von 45 bis 95% um insgesamt 5 bis 45°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 260°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur der Reaktionsgase in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre bis zum Verlassen der Kontaktrohre sukzessive abnimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidische Katalysatoren Massen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:
 X¹: wenigstens ein Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall,
 X²: Arsen, Wolfram, Niob und/oder Vanadin,
 X³: Antimon, Wismut, Zirkonium und/oder Bor,
 X⁴: Chrom, Cobalt, Mangan, Zinn, Schwefel, Zink, Silizium, Selen, Eisen und/oder Nickel,
 X⁵: Kupfer, Silber, Rhodium und/oder Rhenium,
 a: 0,3 bis 3
 b: 0 bis 3
 c: 0 bis 3
 d: 0 bis 3
 e: 0 bis 3
 f: 0 bis 2 und
 n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in I bestimmt wird,
 eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß als oxidische Katalysatoren Massen der allgemeinen Formel II



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

X¹: Kalium, Rubidium und/oder Cäsium,

X²: Kupfer und/oder Silber,

X³: Cer, Bor, Zirkonium, Mangan und/oder Wismut,

a: 0,5 bis 3,0

b: 0,01 bis 3,0

c: 0,2 bis 3,0

d: 0,01 bis 2,0

e: 0 bis 2,0

f: 0,01 bis 2,0

g: 0 bis 1,0

h: 0,001 bis 0,5 und

n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird, eingesetzt werden.